



# BEST AVAILABLE COPY

## Method of sealing a porous layer onto the surface of an object, in particular for sealing a thermally sprayed layer

**Patent number:** EP1111089  
**Publication date:** 2001-06-27  
**Inventor:** BATAWI EMAD DR (CH); VILLIGER RAOUL PATRICK (CH)  
**Applicant:** SULZER MARKETS AND TECHNOLOGY (CH)  
**Classification:**  
- international: C23C18/12; C23C26/00  
- european: C23C4/18, C23C18/12  
**Application number:** EP20000811072 20001114  
**Priority number(s):** EP20000811072 20001114; EP19990811152 19991213

**Cited documents:**

 US5830537  
 DE3928845

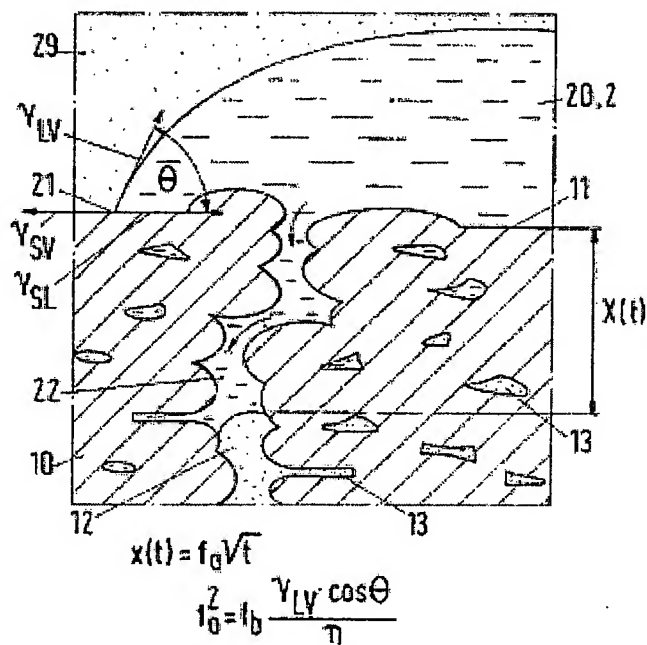
### Abstract of EP1111089

Method for sealing a porous layer at the surface of a body, particularly for sealing of a thermal spray layer, with communicating capillary spaces in the layer having openings at the surface and with a liquid being used as a sealing medium which consists of a solvent and at least one oxidisable metal which is contained therein.

The method comprises: (a) application of the sealing medium to the body surface and waiting for a penetration of the liquid into the capillary spaces, (b) input of heat for the evaporation of the solvent and for the oxidation of the metal at a temperature which is greater than a conversion temperature which depends on the oxidisable metal; (c) if required, an at least partial removal of a deposit on the original surface which is formed by solid residues of the sealing medium, and (d) if required, a single or multiple repetition of the application which is defined by (a)-(c), with the same or different sealing medium.

Independent claims are also provided for: (i) a machine component comprising an at least local coating which has been sealed by the above method, with it being possible for the component to be one of the following: a blade for a gas turbine, roller for the printing, paper or foil industry, transport roller, profiled deflection roller for threads in spinning mills, a heat exchanger tube for boiler plants and a sensor of measurement technology with an electrically insulating coating; and (ii) use of the above method for reduction of the surface roughness, for an increase in the hardness of the coating, for a protection against high temperature oxidation of an adhesive base and/or for an improvement of a resistance to corrosion, abrasion and/or erosion.

**Fig.1**



BEST AVAILABLE COPY

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
27.06.2001 Patentblatt 2001/26

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C23C 18/12, C23C 26/00**

(21) Anmeldenummer: 00811072.8

(22) Anmeldetag: 14.11.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:

- Villiger, Raoul Patrick  
8307 Effretikon (CH)
- Batawi, Emad, Dr.  
8400 Winterthur (CH)

(30) Priorität: 13.12.1999 EP 99811152

(74) Vertreter: **Sulzer Management AG**  
**KS/Patente/0007**  
**Zürcherstrasse 12**  
**8401 Winterthur (CH)**

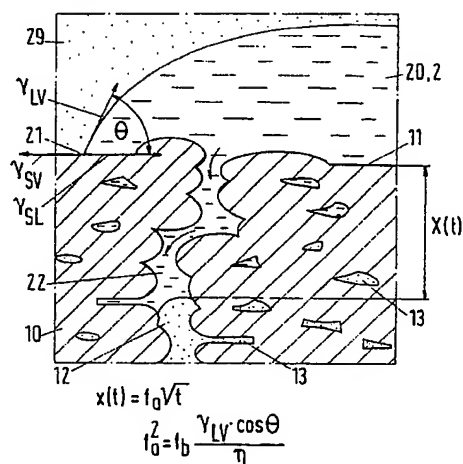
(71) Anmelder: **Sulzer Markets and Technology AG**  
8401 Winterthur (CH)

(54) Verfahren zum Versiegeln einer porösen Schicht an der Oberfläche eines Körpers, insbesondere zum Versiegeln einer thermischen Spritzschicht

(57) Das Verfahren dient zum Versiegeln von porösen Schichten (10) an Körperoberflächen (11), insbesondere von thermischen Spritzschichten aus einem keramischen Beschichtungsmaterial. Kommunizierende Kapillarräume (12) in der Schicht (10) weisen Öffnungen an der Oberfläche (11) auf. Es wird als Versiegelungsmittel eine Flüssigkeit (2) verwendet, die aus einem Lösungsmittel und mindestens einem darin enthaltenen oxidierbaren Metall besteht. Das Verfahren umfasst folgende Schritte:

- a) Auftragen (3) des Versiegelungsmittels auf der Körperoberfläche und Abwarten einer Penetration der Flüssigkeit in die Kapillarräume,
- b) Wärmeeintrag (4) zur Abdampfung des Lösungs-mittelanteils und zur Oxidierung des Metalls bei einer Temperatur, die grösser als eine von dem oxidi-erbaren Metall abhängigen Umwandlungstempe-ratur ist,
- c) falls erforderlich, ein zumindest teilweises Entfer-nen (5) eines Belags auf der ursprünglichen Ober-fläche, der durch feste Rückstände des Versiege-lungsmittels gebildet ist, und
- d) ein ein- oder mehrmaliges Wiederholen der durch die Schritte a) bis c) definierten Applikation (3, 4, 5), mit dem gleichen oder einem anderen Versie-gelungsmittel.

Fig.1



**EP 1 111 089 A1**

**BEST AVAILABLE COPY**

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Versiegeln einer porösen Schicht an der Oberfläche eines Körpers, insbesondere zum Versiegeln einer thermischen Spritzschicht. Sie bezieht sich auch auf ein Maschinenbauteil, das eine mit dem Verfahren zumindest teilweise versiegelte Oberfläche aufweist, sowie auf Anwendungen des Verfahrens. Die zu versiegelnde Oberfläche kann auch die Oberfläche beispielsweise eines aus Metallpulvern gesinterten Körpers sein.

[0002] Mit thermischen Spritzverfahren werden Funktionsschichten hergestellt, mit denen beispielsweise eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit eines Maschinenbauteils erreicht werden soll. (Weitere Funktionen solcher Beschichtungen sind: Verschleiss-, Abrasions-, Erosionsbeständigkeit, erhöhte Einsatztemperatur durch thermische Schutzschichten, Schutz gegen Hochtemperaturoxidation des Haftgrunds.) Bei Verwendung von keramischem und/oder metallischem Spritzpulver entstehen in der Regel Beschichtungen, die durch Poren und offene Rissstrukturen gebildete Kapillarräume aufweisen. Diese Kapillarräume können kommunizierende Verbindungsräume zwischen einem Substrat oder einem Haftgrund der Beschichtung und der Schichtoberfläche bilden, so dass die Beschichtung für ein korrosives Medium durchlässig ist.

[0003] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu schaffen, mit dem sich beispielsweise eine keramische Spritzschicht so behandeln lässt, dass kommunizierende Kapillarräume der Beschichtung zwecks Abdichtung gefüllt, d.h. versiegelt werden. Ausserdem soll eine derartige Abdichtung auch bei erhöhten Temperaturen von über 400 °C beständig sein. Diese Aufgabe wird durch das im Anspruch 1 definierte Verfahren gelöst.

[0004] Das Verfahren dient zum Versiegeln von porösen Schichten an Körperoberflächen, insbesondere von thermischen Spritzschichten aus einem keramischen Beschichtungsmaterial. Kommunizierende Kapillarräume in der Schicht weisen Öffnungen an der Oberfläche auf. Es wird als Versiegelungsmittel eine Flüssigkeit verwendet, die aus einem Lösungsmittel und mindestens einem darin enthaltenen oxidierbaren Metall besteht. Das Verfahren umfasst folgende Schritte:

- a) Auftragen des Versiegelungsmittels auf der Schichtoberfläche und Abwarten einer Penetration der Flüssigkeit in die Kapillarräume,
- b) Wärmeeintrag zur Abdampfung des Lösungsmittelanteils und zur Oxidierung des Metalls bei einer Temperatur, die grösser als eine von dem oxidierbaren Metall abhängigen Umwandlungstemperatur ist,
- c) falls erforderlich, ein zumindest teilweises Entfernen eines Belags auf der ursprünglichen Oberfläche, der durch feste Rückstände des Versiegelungsmittels gebildet ist, und
- d) ein ein- oder mehrmaliges Wiederholen der

durch die Schritte a) bis c) definierten Applikation, mit dem gleichen oder einem anderen Versiegelungsmittel.

5 [0005] Mit dem erfindungsgemässen Verfahren erhält man eine Abdichtung einer porösen Beschichtung, bei welcher Poren und Risse unterhalb der Schichtoberfläche mit Metalloxiden gefüllt sind. Eine solche Abdichtung oder Versiegelung ist auch bei einer Oberflächen-  
10 schicht eines porösen Körpers möglich. Diese Versiegelung ist - im Gegensatz zu Versiegelungen mit beispielsweise organischen Polymeren - auch bei erhöhten Temperaturen beständig.

[0006] Die abhängigen Ansprüche 2 bis 5 betreffen vorteilhafte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens. Gegenstand der Ansprüche 6 bis 8 ist  
15 jeweils ein Maschinenbauteil mit einer Beschichtung, die mit dem erfindungsgemässen Verfahren versiegelt worden ist. Anspruch 9 bezieht sich auf Anwendungen des Verfahrens.

[0007] Nachfolgend wird die Erfindung anhand der Zeichnungen erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine Veranschaulichung der Penetration des Versiegelungsmittels in eine poröse Beschichtung und  
25

Fig. 2 ein Blockdiagramm zu dem erfindungsgemässen Verfahren.  
30

[0008] In Fig. 1 ist ein Querschnitt durch eine Beschichtung 10 dargestellt, die beispielsweise auf einem Maschinenbauteil 1 (vgl. Fig. 2) aufgebracht ist. Die Schicht 10 kann auch eine Oberflächenschicht eines porösen Körpers sein. Eine Oberfläche 11 der Oberflächenschicht oder Beschichtung 10, die eine gewisse Rauigkeit aufweist, ist angenähert eine Fläche, die weitgehend parallel zu einer nicht dargestellten Substratoberfläche ist. Kommunizierende Kapillarräume 12 in der Beschichtung 10 sind mit der Schichtoberfläche 11 verbunden. Die Kapillarräume 12 sind durch eine offene Rissstruktur und Poren 13 gebildet. Ein Tropfen 20 einer Flüssigkeit 2 (Fig. 2), die als Versiegelungsmittel verwendet wird, ist auf die Oberfläche 11 aufgetragen.  
35 Die weitere Umgebung 29 des Tropfens 20 ist gasförmig, wobei die Gasphase durch dampfförmiges Lösungsmittel gebildet sein kann. Ein Punkt 21 liegt auf der Oberfläche 11 und am Rand des Tropfens 20. Die drei vom Punkt 21 ausgehenden Pfeile geben den Zusammenhang zwischen den Grenzflächenspannungen fest-gasförmig ( $\gamma_{SV}$ ), fest-flüssig ( $\gamma_{SL}$ ) und flüssig-gasförmig ( $\gamma_{LV}$ ) an. Es gilt:  $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$ , wobei  $\theta$  der Benetzungswinkel ist. Aufgrund von Kapillarkräften dringt Flüssigkeit 2 in die Kapillarräume 12 ein.  
40 Während einer Zeitdauer  $t$  erfolgt eine Penetration bis zu einer Tiefe  $x(t)$ . Diese Penetrationstiefe ist nach Modellrechnungen proportional (Faktor  $f_a$ ) zur Quadratwurzel von  $t$ . Das Quadrat des Proportionalitätsfaktors  $f_a$  ist  
45  
50  
55

proportional (Faktor  $f_b$ ) zur Oberflächenspannung  $\gamma_{LV}$  sowie  $\cos\theta$  und umgekehrt proportional zur Viskosität  $\eta$ . Für eine tiefe Penetration ist folglich eine hohe Oberflächenspannung  $\gamma_{LV}$ , ein kleiner Benetzungswinkel  $\theta$  und eine geringe Viskosität  $\eta$  erforderlich. Poren 13, die mit den Kapillarräumen 12 in einer kommunizierenden Verbindung stehen - also offene Poren - können durch das Versiegelungsmittel gefüllt werden. Geschlossene Poren bleiben selbstverständlich unversiegelt.

**[0009]** Auch Schichteigenschaften wie Rauigkeit und chemische Aktivität der Oberfläche 11, Form und Grösse der Kapillarräume 12 haben einen Einfluss auf die Penetration. Bezüglich der chemischen Aktivität, die mit dem pH-Wert zusammenhängt, ist es von Vorteil, wenn für das Versiegelungsmittel ein pH entweder kleiner als 7 oder grösser als 7 vorgesehen wird, je nachdem, ob die Schichtoberfläche 11 einen basischen oder sauren Charakter hat. Entscheidend ist ferner die Rissgeometrie. Wird der Durchmesser eines Risses von der Oberfläche 11 zum Substrat hin kontinuierlich grösser, so nimmt die Kapillarkraft stetig ab. Die Penetration kann nach einer beschränkten Eindringtiefe zum Erliegen kommen. Bezüglich der Rauigkeit muss zwischen einem wahren und einem effektiven Benetzungswinkel unterschieden werden. Es gelten zwei Fälle a) und b): Ist der wahre Benetzungswinkel in Bezug auf den Winkel  $90^\circ$  a) kleiner bzw. b) grösser, so wird der effektive Benetzungswinkel durch die Rauigkeit im Fall a) verkleinert, im Fall b) vergrössert.

**[0010]** Um ein optimales Eindringverhalten der Flüssigkeit in die Beschichtung 10 zu erhalten, müssen die Parameter  $\gamma_{LV}$ ,  $\theta$  und  $\eta$  auf die Eigenschaften der Beschichtung 10 und deren Kapillarräume 12 abgestimmt werden.

**[0011]** Die Beschichtung 10 kann eine thermische Spritzschicht sein, wobei als Beschichtungsmaterial eines der folgenden keramischen oder metallischen Materialien oder Gemische dieser Materialien verwendet werden kann: Oxide von Cr, Al, Ti, Zr, Ca, Si oder Y; ferner Metalle, insbesondere Eisenbasislegierungen, die mit Hartmetallen wie WC oder Cr-Karbiden zu einem Verbund gemischt werden können. Das Beschichtungsmaterial kann beispielsweise aus einem Gemisch von Aluminium- und Titanoxid (z. B.  $Al_2O_3/13\%TiO_2$ ,  $Al_2O_3/40\%TiO_2$ , Angaben in Gew.-%) oder von Zirkonium- und Yttriumoxid (z. B.  $ZrO_2/8\%Y_2O_3$ ) bestehen. Weitere Beispiele sind: reines  $Al_2O_3$ , reines  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $18TiO_2$ ,  $10Y_2O_3$  ( $ZrO_2/18\%TiO_2/10\%Y_2O_3$ ),  $ZrSiO_4$ . Als geeignete Eisenbasislegierungen kann die Legierung Fe 13Cr 0.5Si 0.5Ni genannt werden.

**[0012]** Das erfindungsgemässe Verfahren umfasst folgende Schritte (siehe Fig.2):

**[0013]** Es wird zunächst das Versiegelungsmittel 2 auf der Schichtoberfläche 11 eines Bauteils 1 aufgetragen. Bei diesem Auftragen 3 ist auch eine Zeitdauer  $t$  eingeschlossen, während der die Lösung 2 teilweise in die Kapillarräume 11 eindringt. Das Auftragen 3 des Ver-

sigelungsmittels 2 kann mittels verschiedener Verfahren wie Besprühen, Bepinseln oder Tauchen ausgeführt werden.

**[0014]** Im folgenden Verfahrensschritt 4 erfolgt ein Wärmeeintrag. Dabei verdampft der Lösungsmittelanteil der Flüssigkeit 2 und die zuvor gelösten Metalle oxidieren mittels Sauerstoff aus der Umgebung 29 oder mittels Oxidationsmittel, die in der Flüssigkeit 2 gelöst sind. Die Oxidierung findet bei einer Temperatur statt, die grösser als eine von dem oxidierbaren Metall abhängigen Umwandlungstemperatur ist.

**[0015]** Der Wärmeeintrag 4 kann auf verschiedene Arten durchgeführt werden: in einem thermischen Ofen, in einem Mikrowellenofen, mit einem Wärmestrahler, insbesondere einem Karbonstrahler (Wellenlängenbereich 2-3.5  $\mu m$ , d.h. schnelle Mittelwelle), und/oder mit einer Flamme, insbesondere einer Flamme eines Plasmaprenners. Der Wärmeeintrag 4 zur Oxidierung kann auch erst bei einem ersten Betriebseinsatz des Körpers erfolgen, dessen Oberfläche 11 mit dem Verfahrensschritt a) behandelt worden ist, wobei die Abdampfung des Lösungsmittelanteils bereits vor dem ersten Betriebseinsatz durchgeführt werden kann.

**[0016]** Der weitere Verfahrensschritt 5 ist nicht notwendig. Er betrifft ein Reinigen, d. h. ein zumindest teilweises Entfernen eines Belags von der ursprünglichen Oberfläche 11, der durch feste Rückstände des Versiegelungsmittels 2 gebildet ist. Ein derartiger Belag kann die Rauigkeit der Oberfläche reduzieren und eine zusätzliche Schutzschicht darstellen. In diesem Fall unterlässt man mit Vorteil eine Reinigung oder zumindest eine vollständige Reinigung. Die oberflächliche Reinigung kann mit Druckluft und/oder unter Verwendung von Bürsten durchgeführt werden.

**[0017]** Nach einer Applikation, welche die Schritte 3, 4 und 5 umfasst, kann diese Applikation wiederholt werden. Bei einer Wiederholung wird ein Produkt 6 mit einer noch unvollständigen Versiegelung zum Auftragungsschritt 3 zurückgeführt (Pfeil 6'). Nach einem ein- oder mehrmaligen Wiederholen der Applikation wird die erfindungsgemässe Versiegelung mit einem Endprodukt 7 abgeschlossen.

**[0018]** In der Regel wird beim Wiederholen der Applikation immer das gleiche Versiegelungsmittel 2 verwendet. Es ist aber auch möglich, bei einer oder mehreren Applikationen - insbesondere bei einer abschliessenden - ein anderes Versiegelungsmittel 2 vorzusehen.

**[0019]** Das Versiegelungsmittel 2 kann eine wässrige Lösung sein, die ein Salz des oxidierbaren Metalls gelöst enthält. Das Metallsalz ist mit Vorzug ein Nitrat der Metalle Co, Mn, Mg, Ca, Sr, Y, Zr, Al, Ti und/oder eines Lanthanids, insbesondere eines der Lanthanide Ce, Eu oder Gd. Das in ein Oxid umgewandelte Metall ist in Wasser unlöslich. Diese Metallnitrats sind in der Regel als kristalline Hydrate erhältlich, beispielsweise  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , die gut in Wasser löslich sind. Schwermetallnitrats zersetzen sich bei erhöhten Temperaturen in die entsprechenden Oxide (beispielsweise  $Ce_2O_3$ )

unter gleichzeitiger Bildung von  $\text{NO}_2$ . Die Umwandlungstemperatur, bei der sich die Oxidbildung ergibt, liegt bei Werten grösser als rund  $300^\circ\text{C}$ . Mit erhöhter Temperatur reduziert sich die Behandlungszeit (beispielsweise 15 min bei  $350^\circ\text{C}$ , 10 min bei  $400^\circ\text{C}$ ). Bei Verwendung eines Plasmabrenners erfolgt die Umwandlung dank des hohen Energieeintrags in wenigen Sekunden.

[0020] Das Versiegelungsmittel 2 ist mit Vorteil eine gesättigte, feststofffreie Lösung, deren Viskosität bei  $20^\circ\text{C}$  kleiner als  $110 \text{ mPa s}$ , vorzugsweise kleiner als  $35 \text{ mPa s}$  ist. In der Lösung suspendierte Feststoffpartikel können mittels Filtrierung entfernt werden. Da in der Regel die Versiegelungsmittel 2 nur eine mässig gute Beständigkeit aufweisen, erzeugt man die Lösung mit Vorteil kurz vor der Applikation.

[0021] Statt Wasser kann auch eine organische Flüssigkeit als Lösungsmittel verwendet werden, beispielsweise Ethylalkohol oder Propanol. Das Metallsalz kann auch in Form eines Acetats verwendet werden (beispielsweise  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 3/2 \text{ H}_2\text{O}$ ).

[0022] Dem Versiegelungsmittel 2 wird mit Vorteil mindestens ein Tensid zugegeben, so dass der Benetzungswinkel  $\theta$  und die Oberflächenspannung  $\gamma_{\text{LV}}$  dieser Flüssigkeit bezüglich dem Beschichtungsmaterial geeignet reduziert ist. Es soll sich so eine möglichst grosse Penetrationstiefe oder ein möglichst grosses Volumen des in die Kapillarräume 12 eingedrungenen Versiegelungsmittels 2 ergeben. Gute Ergebnisse wurden mit den nichtionischen Tensiden Triton X-100 (Polyethylen-Glycol-Monoether  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ) und Tergitol TMN 3 erreicht. Eine zusätzliche Verwendung von ionischen Tensiden kann vorteilhaft sein.

[0023] Als weitere Zusatzstoffe für das Versiegelungsmittel 2 wurden auch Sinterhilfen wie  $\text{H}_3\text{BO}_3$  verwendet, mit dem Ziel, die Umwandlungstemperatur herabzusetzen. Allerdings ergaben Versuche, dass mit den gewählten Sinterhilfen die Umwandlungstemperatur und -zeit nicht wesentlich beeinflusst werden können.

[0024] Es sind verschiedene Anwendungen von versiegelten Beschichtungen möglich, nämlich Anwendungen zu einer Verringerung der Oberflächenrauigkeit, zu einer Steigerung der Härte der Beschichtung und/oder zu einer Verbesserung einer Resistenz gegenüber Korrosion, Abrasion und/oder Erosion.

[0025] Da der Versiegler - die festen Rückstände des Versiegelungsmittels 2 nach der Applikation - zu einem Teil auf der Oberfläche 11 haften, kann die Rauigkeit der Beschichtung 10 verringert werden. Ein Glättungseffekt von 10 - 20% ist möglich. Besonders vorteilhaft kann dieser Effekt bei Gasturbinen sein. Wie vermutet wird, verursachen raue Oberflächen von thermischen Spritzschichten auf Schaufeln einer Gasturbine, die nicht versiegelt sind, eine Wirbelbildung an den Oberflächen und damit eine Verringerung des Wirkungsgrads der Turbine. Mit einer Versiegelung ergäbe sich somit ein verbesserter Wirkungsgrad.

[0026] Die Porosität einer Beschichtung wird durch

Verschliessen von offenen Poren teilweise eliminiert. Geschlossene und grosse Poren lassen sich allerdings nicht versiegeln. Somit lässt sich eine Beschichtung, die geschlossene und relativ grosse Poren enthält, als eine thermische Schutzschicht mit reduzierter Wärmeleitfähigkeit jedoch erhöhter Korrosionsbeständigkeit verwenden. Als Versiegelungsmittel wurde eine gesättigte Ceriumnitratlösung verwendet, mit Wasser als Lösungsmittel und Triton X-100 als Tensid (maximal 3 Gew.-% in Bezug auf den Wasseranteil).

[0027] Die Schichthärte wird massgeblich durch eine Versiegelung positiv beeinflusst. Eine Härtesteigerung ist abhängig von der Anzahl Wiederholungen der Applikation. Nach einmaliger Behandlung wurde bei Versuchen eine Steigerung um 15 bis 20% beobachtet, die sich nach einer vierten Wiederholung auf 50% erhöhte. Die Versuche wurden mit den oben genannten thermischen Spritzschichten aus Aluminium- und Titanoxid bzw. Zirkonium- und Yttriumoxid durchgeführt.

[0028]  $\text{ZrO}_2/8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten wurden kurzzeitig auf  $1000^\circ\text{C}$  erhitzt und anschliessend in Wasser abgeschreckt. Dieser Thermoschockversuch wurde bis zum Abplatzen der Schicht wiederholt. Nach einem Versiegeln der als Rissnetzwerk vorliegenden Kapillarräume konnte die Schutzschicht die thermisch induzierten Spannungen nicht mehr relaxieren. Trotz erhöhter Kohäsion durch den Versiegler platzte die Schicht ab.

[0029] Die  $\text{ZrO}_2/8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schichten wurden in einem korrosiven Medium thermischen Zyklen unterworfen, wobei die Temperatur periodisch zwischen 25 auf  $900^\circ\text{C}$  geändert wurde. Es wurden dabei Bedingungen, wie sie in einem Dieselmotor auftreten, eingestellt. Unversiegelte Proben zeigten nach 1000 Zyklen einen stark korrosiven und oxidativen Angriff an der Grenzfläche zwischen Funktionsschicht und Haftschrift. Grossflächige Delaminationen wurden beobachtet. Auch bei versiegelten Schichten wurden korrosive Angriffe festgestellt. Aber es trat eine Delamination nur sehr beschränkten Ausmasses ein, obwohl Risse parallel und senkrecht zur Oberfläche 11 entstanden waren. Vermutlich verhinderte hier die gesteigerte Kohäsion ein Abplatzen der Beschichtung.

[0030] Weitere Versuche zu einer Abrasionsresistenz mit einem abrasiven Körper, der bezüglich einer Probe unter einem Anpressdruck streifend bewegt wurde (bei konstanten Werten von Anpressdruck und Relativgeschwindigkeit), ergaben einen achtfach vergrösserten Abrasionswiderstand der Probe, deren Beschichtung mit einer fünfmaligen Applikation versiegelt worden war. Entsprechende Ergebnisse erhielt man bezüglich einer Erosionsresistenz.

[0031] Ein Maschinenbauteil 1 mit einer zumindest lokalen Beschichtung 10, die mit dem erfindungsgemässen Verfahren versiegelt worden ist, kann eines der folgenden Beispiele sein: eine Schaufel einer Gasturbine, eine Walze für die Druck-, Papier- oder Folienindustrie, eine Transportrolle, eine profilierte Umlenkwalze für Fäden in einer Spinnerei, Wärmtauscherrohr für eine Kes-

selanlage und ein Sensor der Messtechnik mit einer elektrisch isolierenden Beschichtung.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Versiegeln einer porösen Schicht (10) an der Oberfläche (11) eines Körpers (1), insbesondere zum Versiegeln einer thermischen Spritzschicht, wobei kommunizierende Kapillarräume (12) in der Schicht Öffnungen an der Oberfläche (11) aufweisen, und als Versiegelungsmittel eine Flüssigkeit (2) verwendet wird, die aus einem Lösungsmittel und mindestens einem darin enthaltenen oxidierbaren Metall besteht, welches Verfahren folgende Schritte umfasst:

- a) Auftragen (3) des Versiegelungsmittels auf der Körperoberfläche (11) und Abwarten einer Penetration der Flüssigkeit in die Kapillarräume,
- b) Wärmeeintrag (4) zur Abdampfung des Lösungsmittels und zur Oxidierung des Metalls bei einer Temperatur, die grösser als eine von dem oxidierbaren Metall abhängigen Umwandlungstemperatur ist,
- c) falls erforderlich, ein zumindest teilweises Entfernen (5) eines Belags auf der ursprünglichen Oberfläche, der durch feste Rückstände des Versiegelungsmittels gebildet ist, und
- d) falls erforderlich, ein ein- oder mehrmaliges Wiederholen der durch die Schritte a) bis c) definierten Applikation (3, 4, 5), mit dem gleichen oder einem anderen Versiegelungsmittel.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Versiegelungsmittel eine wässrige Lösung (2) ist, die ein Salz des oxidierbaren Metalls gelöst enthält, das oxidierte Metall in Wasser unlöslich ist und das Metallsalz mit Vorzug ein Nitrat oder Acetat der Metalle Co, Mn, Mg, Ca, Sr, Y, Zr, Al, Ti und/oder eines Lanthanids ist, insbesondere eines der Lanthanide Ce, Eu oder Gd.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Versiegelungsmittel eine gesättigte, feststofffreie Lösung (2) ist, deren Viskosität bei 20°C kleiner als 110 mPa s, vorzugsweise kleiner als 35 mPa s ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass dem Versiegelungsmittel ein Tensid zugegeben wird, mit dem der Benetzungswinkel und die Oberflächenspannung dieser Flüssigkeit (2) bezüglich dem Material der Körperoberfläche (10) geeignet reduziert wird, so dass sich eine möglichst grosse Penetrationstiefe oder ein möglichst grosses Volumen an in die Kapillar-

räume (12) eingedrungenem Versiegelungsmittel ergibt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmeeintrag (4) in einem thermischen Ofen, in einem Mikrowellenofen, mit einem Wärmestrahler, insbesondere einem Karbonstrahler mit einem Wellenlängenbereich von 2 - 3.5 µm, und/oder mit einer Flamme, insbesondere einer Flamme eines Plasmabrenners, durchgeführt wird oder dass der Wärmeeintrag (4) zur Oxidierung erst bei einem ersten Betriebseinsatz des Körpers (1) erfolgt, dessen Oberfläche (11) mit dem Verfahrensschritt a) behandelt worden ist, wobei die Abdampfung des Lösungsmittelanteils bereits vor dem ersten Betriebseinsatz durchgeführt werden kann.

6. Maschinenbauteil (1) mit einer zumindest lokalen Beschichtung (10), die mit dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 versiegelt worden ist, wobei das Bauteil durch eines der folgenden Beispiele gegeben sein kann: eine Schaufel einer Gasturbine, eine Walze für die Druck-, Papier- oder Folienindustrie, eine Transportrolle, eine profilierte Umlenkwalze für Fäden in Spinnereien, ein Wärmetauscherrohr für Kesselanlagen und ein Sensor der Messtechnik mit einer elektrisch isolierenden Beschichtung.

7. Bauteil nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung (10) relativ grosse Poren (13) enthält, die mittels der Versiegelung nicht auffüllbar sind, so dass die Beschichtung als eine thermische Schutzschicht mit reduzierter Wärmeleitfähigkeit verwendbar ist, und dass mit Vorteil die Beschichtung auch geschlossene Poren enthält.

8. Bauteil nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung (10) eine thermische Spritzschicht ist, wobei als Beschichtungsmaterial eines der folgenden keramischen oder metallischen Materialien oder Gemische dieser Materialien verwendet wird: Oxide von Cr, Al, Ti, Zr, Ca, Si oder Y; ferner Metalle, insbesondere Eisenbasislegierungen, die mit Hartmetallen wie WC oder Cr-Karbiden zu einem Verbund gemischt werden können; ferner ZrSiO<sub>4</sub>.

9. Anwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zu einer Verringerung der Oberflächenrauigkeit, zu einer Steigerung der Härte der Beschichtung, zu einem Schutz gegen Hochtemperaturoxidation eines Haftgrunds und/oder zu einer Verbesserung einer Resistenz gegenüber Korrosion, Abrasion und/oder Erosion.

Fig.1

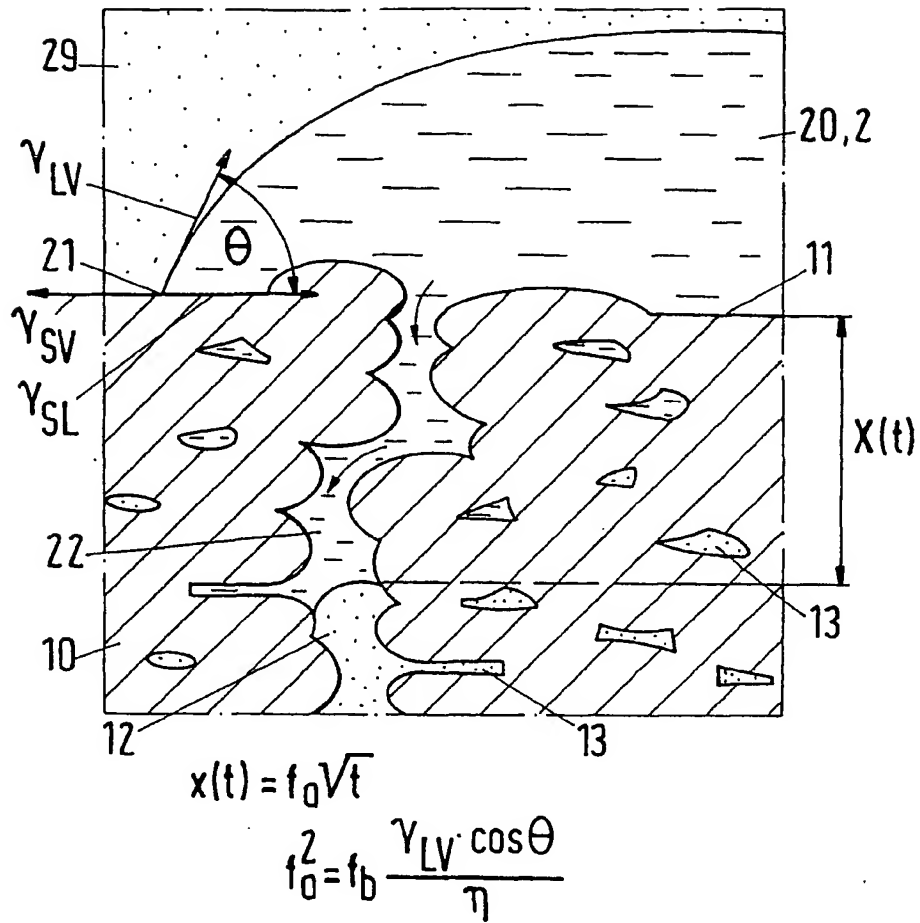
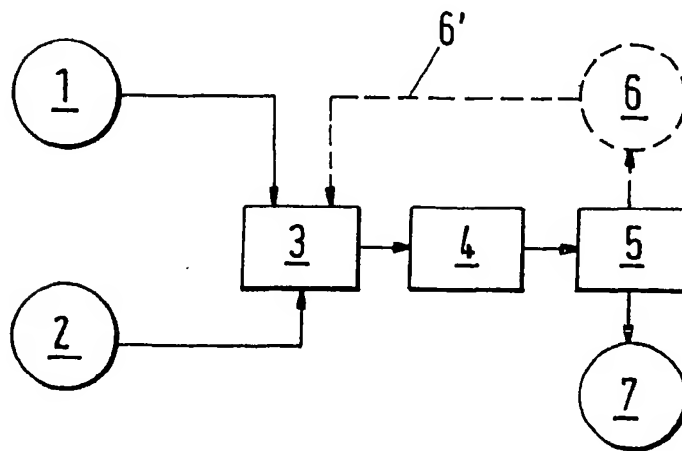


Fig.2





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 81 1072

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 830 537 A (TELAMA ARI) 3. November 1998 (1998-11-03) * Spalte 1, Zeile 5 - Spalte 2, Zeile 59 * * Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 51 *	1,2,6,7,9	C23C18/12 C23C26/00
X	DE 39 28 845 A (BOEHLER AG) 7. März 1991 (1991-03-07) * Spalte 3, Zeile 42 - Spalte 4, Zeile 30 *	1,6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>MÜNCHEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>9. April 2001</b>	Prüfer <b>De Anna, P</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EP 00 81 1072 (1998-11-03)



**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 81 1072

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

09-04-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5830537     A	03-11-1998	FI     955040 A	24-04-1997
		AT     189495 T	15-02-2000
		BR     9607245 A	30-12-1997
		CA     2208161 A	01-05-1997
		DE     69606520 D	09-03-2000
		DE     69606520 T	21-06-2000
		EP     0803009 A	29-10-1997
		WO     9715719 A	01-05-1997
		JP     10511752 T	10-11-1998
		US     5976064 A	02-11-1999
DE 3928845     A	07-03-1991	AU     6291290 A	08-04-1991
		WO     9103266 A	21-03-1991

EPO FORM P(0181)

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

BEST AVAILABLE COPY